

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-337312

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| G 0 2 B 5/30              |      | 9018-2K |     |        |
| D 0 6 P 3/00              |      | 9356-4H |     |        |
| // C 0 9 B 67/22          | C    | 7306-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-127111

(22) 出願日 平成5年(1993)5月28日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 荻野 和哉

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 林 成年

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 青木 節子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

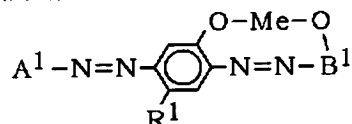
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 染料系偏光膜

## (57) 【要約】

【目的】 可視領域、特に400～700nmの波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、かつ水および熱に対する耐久性に優れる中性色の偏光膜を提供する。

【構成】 偏光膜基材に、遊離酸の形で下式



(式中、Meは銅、ニッケル、亜鉛および鉄から選ばれる遷移金属を表し、A<sup>1</sup>は置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、B<sup>1</sup>は置換されていてもよい1-ナフトールまたは2-ナフトール残基を表し、そのヒドロキシはアゾ基の隣接位にあり、Meで表される遷移金属と錯結合しており、R<sup>1</sup>は低級アルコキシを表す)で示されるジスアゾ染料を少なくとも1種含有させ、さらに特定の染料を少なくとも2種含有させて、偏光膜を構成する。

【効果】 ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵するほどの高い

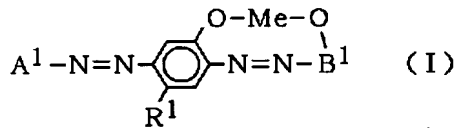
偏光性能を示し、色もれがなく、また耐久性にも優れる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光膜基材に、遊離酸の形で下式 (I)

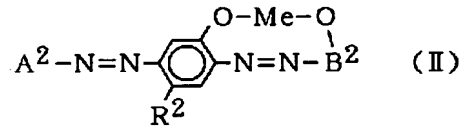
【化1】



(式中、Meは銅、ニッケル、亜鉛および鉄から選ばれる遷移金属を表し、 $A^1$ は置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、 $B^1$ は置換されていてもよい1-ナフトールまたは2-ナフトール残基を表し、そのヒドロキシはアゾ基の隣接位にあって、Meで表される遷移金属と錯結合しており、 $R^1$ は低級アルコキシを表す)で示されるジスアゾ染料を少なくとも1種含有し、かつ以下の〔A〕、〔B〕および〔C〕の群から選ばれる染料を少なくとも2種含有することを特徴とする染料系偏光膜。

\* 〔A〕 遊離酸の形で下式 (II)

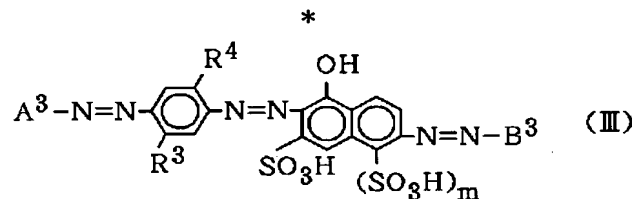
【化2】



(式中、Meは銅、ニッケル、亜鉛および鉄から選ばれる遷移金属を表し、 $A^2$ は置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、 $B^2$ は置換されていてもよい1-ナフトールまたは2-ナフトール残基を表し、そのヒドロキシはアゾ基の隣接位にあって、Meで表される遷移金属と錯結合しており、 $R^2$ は水素、低級アルキル、スルホまたは置換されていてもよいアミノを表す)で示されるジスアゾ染料からなる群；

〔B〕 遊離酸の形で下式 (III)

【化3】



(式中、 $A^3$ および $B^3$ はそれぞれ独立に置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、 $R^3$ は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホまたは置換されていてもよいアミノを表し、 $R^4$ は水素、ヒドロキシまたは低級アルコキシを表し、mは0または1を表す)で示されるトリスアゾ染料およびその銅錯塩染料からなる群；

〔C〕 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12、

シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28、

シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44、

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26、

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39、

シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107、

シー・アイ・ダイレクト・レッド 2、

シー・アイ・ダイレクト・レッド 31、

シー・アイ・ダイレクト・レッド 79、

シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 および

シー・アイ・ダイレクト・レッド 247からなる群。

【請求項2】 式 (I) で示されるジスアゾ染料が銅錯塩である請求項1に記載の偏光膜。

【請求項3】 式 (II) で示されるジスアゾ染料を少なくとも1種含有し、該ジスアゾ染料が銅錯塩である請求項1または2に記載の偏光膜。

【請求項4】 式 (I) で示されるジスアゾ染料を1種含有し、さらに〔C〕の群から選ばれる染料を2種含有する請求項1または2に記載の偏光膜。

【請求項5】 さらに〔A〕の群から選ばれる染料を1種

含有する請求項4に記載の偏光膜。

【請求項6】 式 (I) で示されるジスアゾ染料を1種含有し、さらに〔B〕の群から選ばれる染料1種および〔C〕の群から選ばれる染料1種を含有する請求項1または2に記載の偏光膜。

【請求項7】 偏光膜基材がポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムである請求項1～6のいずれかに記載の偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、染料を含有してなる偏光膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、偏光膜は一般的に、延伸配向したポリビニルアルコールまたはその誘導体、あるいはポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸またはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエん系のフィルムに、偏光素子としてのヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造されている。

【0003】 これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能に優れるものの、水および熱に対して弱く、高温・高湿の状態では長時間使用する場合、その性能が低下するという問題がある。そこで、耐久性を向上させるために、ホルマリンまたはホウ酸を含む水溶液で処理したり、あるいは保護膜として透湿度の低い高分子フィルムを用いる方法などが考えられているが、まだ十分とはいえない。

50

(3)

【0004】一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜は、ヨウ素系偏光膜に比べて、水および熱に対する耐久性に優れるものの、一般に偏光性能が十分でない。

【0005】また、高分子フィルムに2種類以上の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態（直交位）で、可視領域、特に400～700nmの波長領域における特定波長の光もれ（色もれ）があると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色もれによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに2種類以上の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視領域、特に400～700nmの波長領域における直交位の透過率（直交透過率）を一様に低くしなければならない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高分子フィルムに2種類以上の二色性染料を吸着・配向させて作る中性色を有する偏光膜であって、可視領域、特に400～700nmの波長領域における直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、かつ水および熱に対する耐久性に優れる偏光膜を提供することにある。

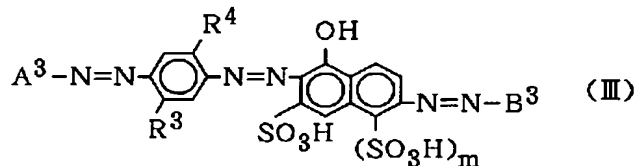
【0007】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、中性色を有する偏光膜として特定の染料を含有するものが、優れた性能を有することを見だし、本発明を完成した。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、偏光膜基材に、遊離酸の形で下式（I）

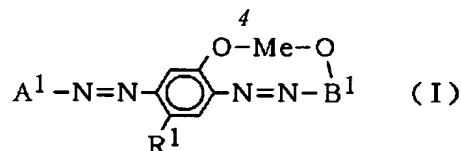
【0009】

【化4】



【0017】（式中、 $A^3$  および  $B^3$  はそれぞれ独立に置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、 $R^3$  は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホまたは置換されていてもよいアミノを表し、 $R^4$  は水素、ヒドロキシまたは低級アルコキシを表し、 $m$  は0または1を表す）で示されるトリスアゾ染料およびその銅塩染料からなる群；

【0018】〔C〕 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44、シー・アイ・ダイレ



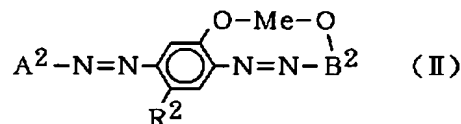
【0010】（式中、Meは銅、ニッケル、亜鉛および鉄から選ばれる遷移金属を表し、 $A^1$ は置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、 $B^1$ は置換されていてもよい1-ナフトールまたは2-ナフトール残基を表し、そのヒドロキシはアゾ基の隣接位にあって、Meで表される遷移金属と錯結合しており、 $R^1$ は低級アルコキシを表す）

【0011】で示されるジスアゾ染料を少なくとも1種含有し、かつ以下の〔A〕、〔B〕および〔C〕の群から選ばれる染料を少なくとも2種含有する染料系偏光膜を提供するものである。

【0012】〔A〕 遊離酸の形で下式（II）

【0013】

【化5】



【0014】（式中、Meは銅、ニッケル、亜鉛および鉄から選ばれる遷移金属を表し、 $A^2$ は置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基を表し、 $B^2$ は置換されていてもよい1-ナフトールまたは2-ナフトール残基を表し、そのヒドロキシはアゾ基の隣接位にあって、Meで表される遷移金属と錯結合しており、 $R^2$ は水素、低級アルキル、スルホまたは置換されていてもよいアミノを表す）で示されるジスアゾ染料からなる群；

【0015】〔B〕 遊離酸の形で下式（III）

【0016】

【化6】

クト・オレンジ 26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107、シー・アイ・ダイレクト・レッド 2、シー・アイ・ダイレクト・レッド 31、シー・アイ・ダイレクト・レッド 79、シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 およびシー・アイ・ダイレクト・レッド 247からなる群。

【0019】このように本発明の染料系偏光膜は、前記式（I）で示されるジスアゾ染料に加えて、さらに前記〔A〕、〔B〕および〔C〕の群から選ばれる染料を少なくとも2種含有するのであるが、追加成分である前記

(4)

5

〔A〕、〔B〕および〔C〕の群から選ばれる少なくとも2種の染料は任意に選ぶことができ、例えば〔A〕の群に含まれる染料のみが2種以上であっても、〔B〕の群に含まれる染料のみが2種以上であっても、また

〔C〕の群に含まれる染料のみが2種以上であってもよい。もちろん、異なる群に含まれる染料を2種以上組み合わせることも可能である。

【0020】上記のように構成した偏光膜は中性色を有し、可視領域、特に400～700nmの波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、また高温、高湿状態においても変色や偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。

【0021】これらのなかでも好ましい偏光膜として、式(I)で示されるジスアゾ染料を1種含有し、さらに

〔C〕の群から選ばれる染料2種を含有するもの、式

(I)で示されるジスアゾ染料を1種含有し、さらに

〔A〕の群から選ばれる染料1種と〔C〕の群から選ばれる染料2種を含有するもの、式(I)で示されるジスアゾ染料を1種含有し、さらに〔B〕の群から選ばれる染料1種と〔C〕の群から選ばれる染料1種を含有するものなどが例示される。

【0022】式(I)および式(II)で示されるジスアゾ染料は、それぞれ銅錯塩であることが好ましい。すなわち、式(I)および式(II)において、Meは好ましくは銅である。

【0023】式(I)および式(II)において、 $A^1$ および $A^2$ は、それぞれ無置換のもしくは置換されたフェニル、または無置換のもしくは置換されたナフチルであることができる。フェニルに置換しうる基は、例えば、スルホ、スルファモイル、ニトロ、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、カルボキシ、ハロゲン、無置換のまたはモノーもしくはジ置換されたアミノなどであり、ここでいうアミノに置換しうる基は、炭素数1～4のアルキル、ヒドロキシやシアノなどで置換された炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキルカルボニルなどである。 $A^1$ および $A^2$ で示されるフェニルは、特にスルホ、スルファモイル、ニトロ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、カルボキシ、塩素、および無置換のまたは置換されたアミノから選ばれる置換基で1回または2回置換されたものが好ましく、とりわけスルホフェニルが好ましい。

【0024】また $A^1$ および $A^2$ で示されるナフチルに置換しうる基は、例えば、スルホ、ヒドロキシなどである。 $A^1$ および $A^2$ で示されるナフチルは、特に1～3個のスルホで置換されたものが好ましく、とりわけモノーまたはジスルホナフチルが好ましい。

【0025】式(I)および式(II)において、 $B^1$ および $B^2$ は、それぞれ1-ナフトール残基または2-ナフトール残基であり、さらに置換基が存在してもよい。なかでも、置換されていてもよい1-ナフトール残基が

6

好ましい。1-または2-ナフトール残基に置換しうる基は、例えば、スルホ、ヒドロキシ、無置換のまたは置換されたアミノなどである。ただしヒドロキシは、アゾ基に隣接しない位置に置換する。置換アミノは、モノーまたはジ置換であることができ、アミノに置換しうる基は、例えば、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキルカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、無置換のまたは置換されたフェニル、無置換のまたは置換されたベンゾイルなどである。さらには、ここでいうフェニルおよびベンゾイルに置換しうる基は、例えば、スルホ、アミノ、炭素数1～4のアルコキシなどである。

【0026】式(I)において、 $R^1$ は低級アルコキシ、例えば炭素数1～4のアルコキシであり、なかでもメトキシまたはエトキシ、特にメトキシが好ましい。

【0027】式(II)において、 $R^2$ は水素、低級アルキル、スルホまたは置換されていてもよいアミノである。ここで低級アルキルは、例えば炭素数1～4のものであることができ、なかでもメチルまたはエチル、特にメチルが好ましい。また置換アミノは、モノーまたはジ置換であることができ、アミノに置換しうる基は、例えば、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキルカルボニル、炭素数1～4のアルキルスルホニル、カルバモイルなどである。

【0028】式(III)において、 $A^3$ および $B^3$ は、それぞれ無置換のもしくは置換されたフェニル、または無置換のもしくは置換されたナフチルであることができる。フェニルに置換しうる基は、例えば、スルホ、スルファモイル、ニトロ、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシ、カルボキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、無置換のまたは置換されたアミノなどである。一方、ナフチルに置換しうる基は、例えば、スルホ、ヒドロキシ、無置換のまたは置換されたアミノなどである。ここで置換アミノは、モノーまたはジ置換であることができ、アミノに置換しうる基は、例えば、炭素数1～4のアルキル、ヒドロキシやシアノなどで置換された炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキルカルボニル、フェニル、スルホフェニル、ジスルホフェニル、ベンジル、カルバモイルなどである。

【0029】 $A^3$ で示されるフェニルは、特にスルホ、スルファモイル、ニトロ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、カルボキシ、塩素、および無置換のまたは置換されたアミノから選ばれる置換基で1回または2回置換されたものが好ましく、とりわけスルホフェニルが好ましい。また $A^3$ で示されるナフチルは、特に1～3個のスルホで置換されたものが好ましく、とりわけモノーまたはジスルホナフチルが好ましい。

【0030】 $B^3$ で示されるフェニルは、特に次のいずれかが好ましい。

【0031】① 無置換のもしくは置換されたアミノで

10

20

30

40

50

(5)

7

1回または2回置換されており、さらにヒドロキシ、スルホ、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシまたはカルボキシで置換されていてもよいフェニル、あるいは、

② ヒドロキシで1～3回置換されており、さらに無置換のもしくは置換されたアミノ、スルホ、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルコキシまたはカルボキシで置換されていてもよいフェニル。

【0032】またB<sup>3</sup>で示されるナフチルは、特に次のいずれかが好ましい。

【0033】① ヒドロキシで1回または2回置換されており、さらにスルホ、無置換アミノまたは、アセチル、フェニル、スルホフェニル、ジスルホフェニル、ベンゾイルもしくはメチル置換のアミノで置換されていてもよいナフチル、あるいは、

② 無置換アミノまたは、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、アセチルもしくはカルバモイル置換のアミノで1回または2回置換されており、さらにヒドロキシまたはスルホで置換されていてもよいナフチル。

【0034】式(III)において、R<sup>3</sup>は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホまたは置換されていてもよいアミノである。ここで、低級アルキルおよび低級アルコキシは、それぞれ例えば炭素数1～4のものであることができる。また置換アミノは、モノーまたはジ置換であることができ、アミノに置換しうる基は、例えば、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキルカルボニル、炭素数1～4のアルキルスルホニル、カルバモイルなどである。さらにR<sup>4</sup>は水素、ヒドロキシまたは低級アルコキシであり、ここで低級アルコキシは、

8

例えば炭素数1～4のものであることができる。式(II I)のトリスアゾ染料が銅錯塩を形成する場合は、式(II I)中の1-ヒドロキシ-3-スルホ-2, 6-ナフチレン(5-位にさらにスルホがあってもよい)のヒドロキシと、R<sup>4</sup>のヒドロキシとの間で銅錯塩を形成する。

【0035】式(I)のジスアゾ染料および式(II)のジスアゾ染料は、例えば西ドイツ公開特許第3236238号や特公昭64-5623号公報などに記載される公知の方法に準じ、通常のアゾ化、カップリングおよび金属錯塩化工程を経て、製造することができる。一方、式(III)のトリスアゾ染料およびその銅錯塩染料は、例えば特開平2-75672号公報などに記載される公知の方法に準じ、通常のアゾ化およびカップリング工程を経て、また銅錯体とする場合はさらに通常の前記銅錯塩化工程を経て、製造することができる。

【0036】本発明の染料系偏光膜に含有させる式(I)のジスアゾ染料、〔A〕群を構成する式(II)のジスアゾ染料ならびに、〔B〕群を構成する式(III)のトリスアゾ染料およびその銅錯塩染料の好適な具体例としては、それぞれ遊離酸の形で以下の式(I-I)～(I-I 5)、(II-I)～(II-9)および(III-I)～(III-II)で示されるものが挙げられる。これらは、通常ナトリウム塩の形で用いられるが、もちろん遊離酸の形で、あるいはリチウム塩やカリウム塩のような他のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、さらにはエタノールアミン塩やアルキルアミン塩のようなアミン塩の形で用いることも可能である。

【0037】

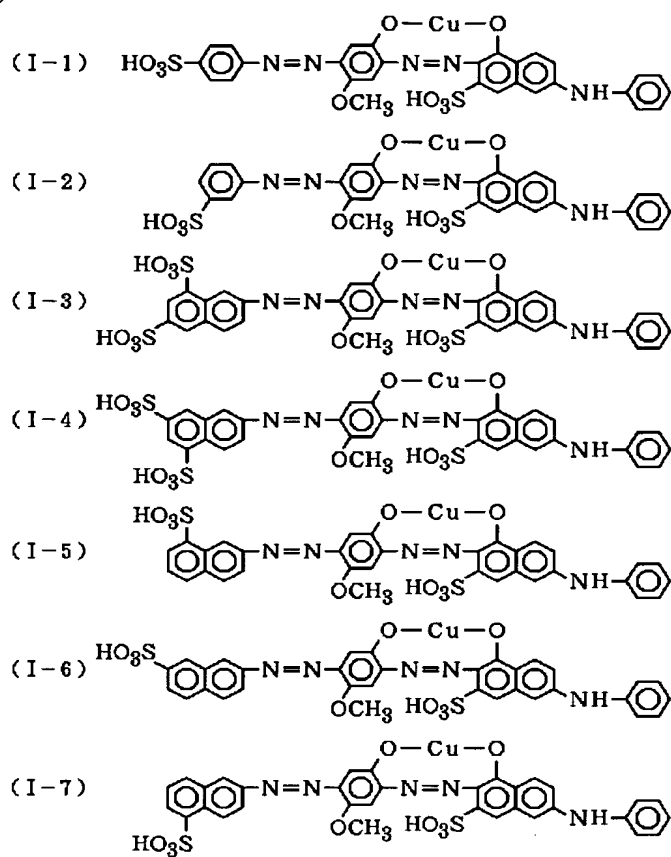
【化7】

30

(6)

9

10



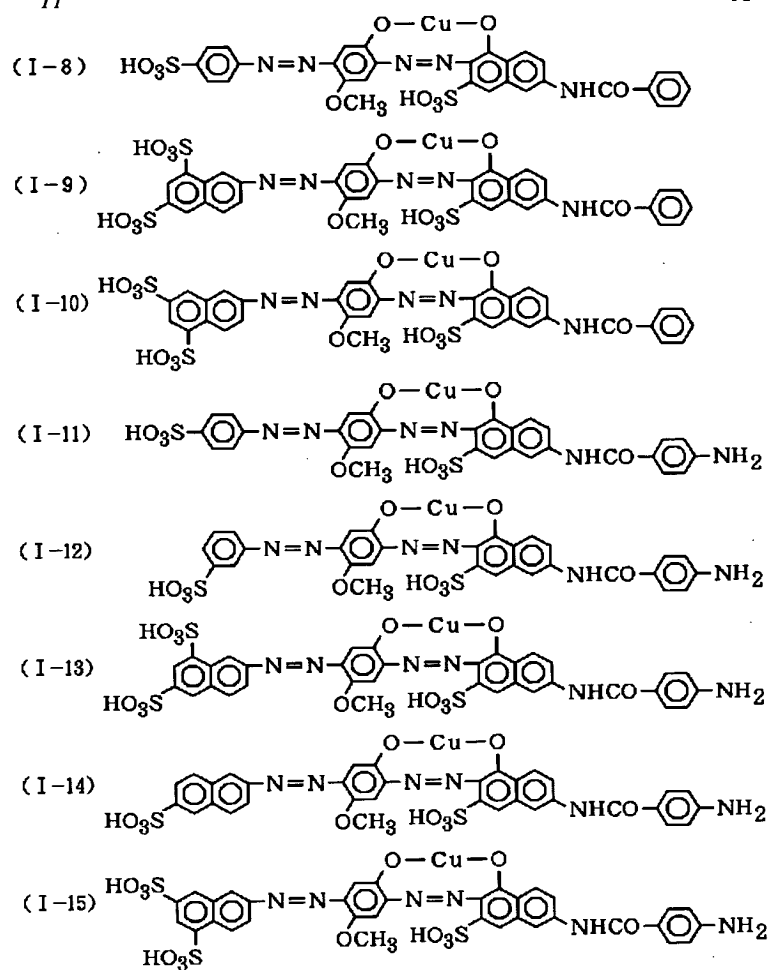
【0038】

【化8】

(7)

11

12



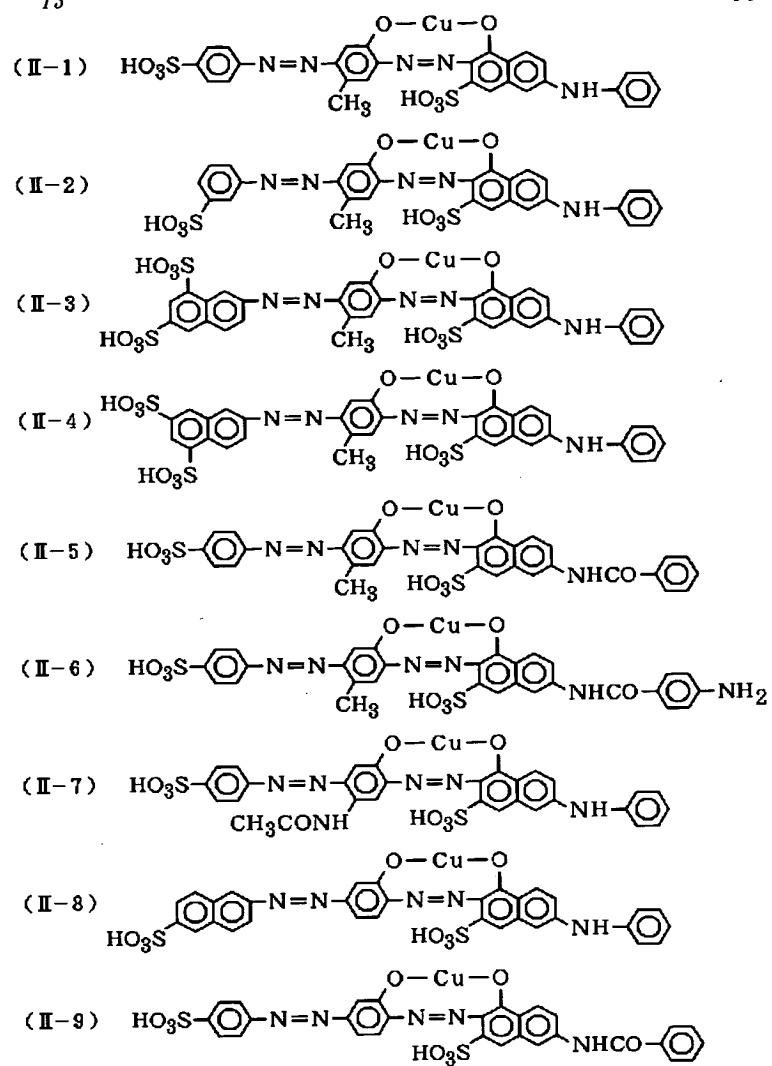
【0039】

【化9】

(8)

13

14



【0040】

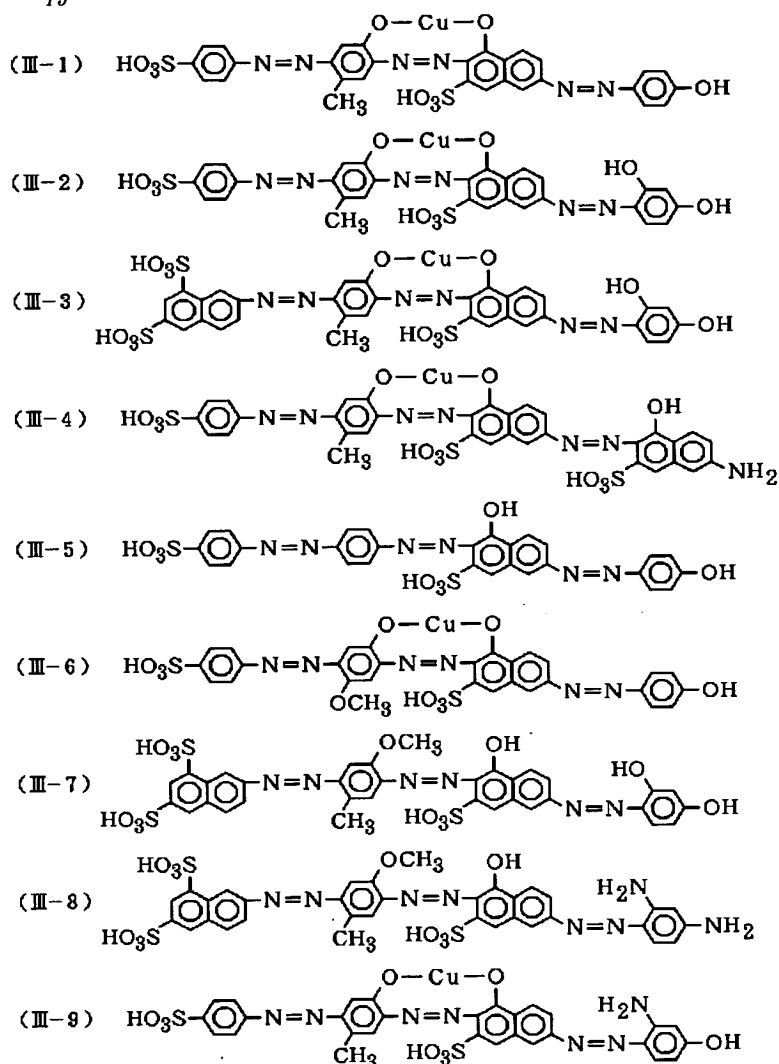
【化10】



(9)

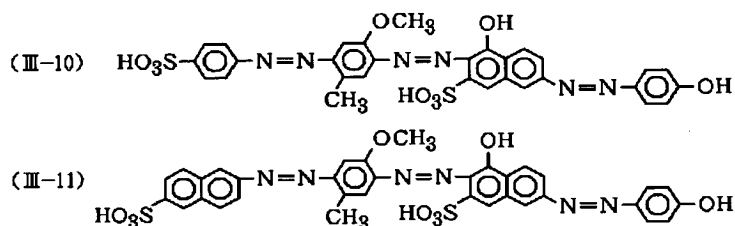
15

16



【0041】

\* \* 【化11】



【0042】〔C〕群の染料は容易に入手可能な市販品であり、カラー・インデックス・ジェネリック・ネーム (Color Index Generic Name) と商品名で表して、以下のものが例示され、各商品名のものは、住友化学工業(株)から販売されている。

【0043】シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12 (商品名 Chrysophenine)  
 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28 (商品名 Sumilight Supra Yellow BC conc.)  
 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44 (商品名 Direct Fast Yellow GC)  
 シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26 (商品名 Direct

Fast Orange S)

40 シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39 (商品名 Sumilight Supra Orange 2GL 125%)  
 シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107 (商品名 Sumilight Supra Orange GD extra conc.)  
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 2 (商品名 Benzopurpurine 4B)  
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 31 (商品名 Nippon Fast Red BB conc.)  
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 79 (商品名 Sumilight Supra Red 4BL 170%)  
 50 シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 (商品名 Sumiligh

(10)

17

t Red 4B)

シー・アイ・ダイレクト・レッド 247 (商品名 Japanol Fast Red FA)

【0044】本発明の偏光膜は、偏光膜基材である高分子フィルムに二色性染料を公知の方法で含有せしめることにより、製造することができる。ここで用いる偏光膜基材としての高分子フィルムは例えば、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、これらをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和脂肪酸で変性したもの、EVA (エチレン/ビニルアセテート) 樹脂、ケン化EVA樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂などであることができる。なかでも、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムは、染料が吸着・配向しやすいので、本発明において特に有用な高分子フィルムである。

【0045】このような高分子フィルムに二色性染料を含有させるにあたっては、二色性染料を水中に溶解し、高分子フィルムを染色する方法が一般的に採用される。この染浴中の染料濃度は特に限定されるものでないが、通常0.0001~10重量%の範囲である。また、必要に応じて染色助剤を用いてもよく、例えば芒硝を1~10重量%の濃度で用いるのが好適である。また、染色温度を40~80℃程度とすることで、好ましい染色性が得られる。

【0046】染色にあたって、式(I)で示される少なくとも1種のジスアゾ染料と、前記[A]、[B]および[C]の群から選ばれる少なくとも2種の染料との配合割合は特に限定されるものでないが、一般には、式

(I)で示されるジスアゾ染料の重量を基準として、前記[A]、[B]および[C]の群から選ばれる少なくとも2種の染料を合計で0.1~3.0重量倍の範囲で用いるのが好ましい。

【0047】高分子フィルムに吸着された二色性染料の配向は通常、吸着前、吸着中または吸着後のいずれか1回または複数回、このフィルムを延伸することによって行われる。ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムを延伸するにあたっては、湿式法、乾式法のいずれで行ってもよい。

【0048】二色性染料を吸着・配向させたあと、必要に応じて公知の方法でホウ酸処理などの後処理を行うことは、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させるなどの点で、一層効果的である。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類および用いる染料の種類によって異なるが、一般的には、ホウ酸濃度1~15重量%、好ましくは5~10重量%の水溶液を用い、処理温度30~80℃、好ましくは50~75℃の範囲で実施するのが望ましい。ホウ酸濃度が1重量%を下回る場合および処理温度が30℃を下回る場合は、処理効果が小さく、またホウ酸濃度が15重量%を上回る場合および

18

処理温度が80℃を上回る場合は、偏光膜がもろくなるので好ましくない。さらには必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

【0049】このようにして得られる染料系偏光膜は、一般にはその片面あるいは両面に光学的透明感と機械的強度に優れた保護膜を貼合して、偏光板として使用される。保護膜を形成する材料としては、従来から使用されているセルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂やポリオレフィン樹脂、あるいはポリアミド系樹脂からなるフィルムなどが用いられる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであり、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、例中にある部は重量部を表す。

【0051】また以下の例において、光線透過率とは、東京電色社製のTC-1800Mを用いて偏光膜1枚の光線透過率を測定した場合の、特定波長での光線透過率

(T)、あるいはJIS Z 8701 (XYZ表色系、及びX<sub>10</sub>Y<sub>10</sub>Z<sub>10</sub>表色系による色の表示方法)に従って算出した視感度補正光線透過率(Y)の値である。

【0052】T (平行) およびY (平行) は、2枚の偏光膜を配向方向が同一となるように重ね合わせた状態で測定した光線透過率 (平行透過率と呼ばれる) から求めたTおよびYの値であり、T (直交) およびY (直交) は、2枚の偏光膜を配向方向が直交するように重ね合わせた状態で測定した光線透過率 (直交透過率と呼ばれる) から求めたTおよびYの値である。

【0053】偏光度 (P<sub>y</sub>) は、2枚の偏光膜を重ねた状態で上記光線透過率Y (平行) およびY (直交) を測定し、次の式により求めたものである。

【0054】

【数1】

$$P_y = \sqrt{\frac{Y(\text{平行}) - Y(\text{直交})}{Y(\text{平行}) + Y(\text{直交})}} \times 100 (\%)$$

【0055】ΔT (直交) およびT (直交) max はそれぞれ、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態で、400~700nmの範囲において測定した直交透過率T (直交) の最大値と最小値の差、および最大値を表し、直交位での色もれを表すパラメータである。

【0056】実施例1

【0057】厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルム (株) クラレが販売しているクラレビニロン #7500) を縦一軸に5倍延伸して、偏光膜基材とした。水1

(11)

19

00部に対して、式(I-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のナトリウム塩を0.075部、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.023部、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12を0.008部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした65℃の水溶液に、前記延伸後のポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま8分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0058】実施例2

【0059】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(I-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のナトリウム塩を0.155部、式(II-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のナトリウム塩を0.026部、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.006部、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12を0.003部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした65℃の水溶液に6.8分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0060】実施例3

【0061】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(I-3)に示す銅含有ジスアゾ染料のナトリウム塩を0.090部、式(II-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のナトリウム塩を0.040部、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.015部、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12を0.003部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした65℃の水溶液に6.5分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0062】実施例4

【0063】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(I-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のカリウム塩を0.025部、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.003部、シー・アイ・ダイレクト・イエロー28を0.025部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした65℃の水溶液に30分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0064】実施例5

【0065】実施例1と同様のポリビニルアルコール

20

フィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(I-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のカリウム塩を0.025部、式(III-5)に示すトリスアゾ染料のナトリウム塩を0.006部、シー・アイ・ダイレクト・イエロー28を0.025部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした65℃の水溶液に40分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0066】実施例6

【0067】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(I-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のカリウム塩を0.101部、式(III-5)に示すトリスアゾ染料のナトリウム塩を0.010部、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.006部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした69℃の水溶液に5分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0068】実施例7

【0069】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(I-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のカリウム塩を0.105部、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.012部、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.008部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした65℃の水溶液に30分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0070】比較例1

【0071】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、式(II-1)に示す銅含有ジスアゾ染料のナトリウム塩を0.302部、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.177部、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12を0.046部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした60℃の水溶液に2分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあと、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

## 【0072】比較例2

【0073】実施例1と同様のポリビニルアルコールフィルムを偏光膜基材とし、水100部に対して、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット9を0.015部、シ

(12)

21

ー・アイ・ダイレクト・ブルー 202 を0.005部、および芒硝を2.0部の割合で溶かした60℃の水溶液に1分間浸漬し、さらに水100部に対してホウ酸を7.5部の割合で溶かした65℃の水溶液に5分間浸漬したあ

22

と、20℃の水で20秒間洗浄して、中性色を示す染料系偏光膜を得た。この偏光膜の光学特性を表1に示す。

【0074】

【表1】

偏光膜の光学特性

|      | 単体透過率<br>Y | 偏光度<br>Py | 400～700 nmにおける直交透過率 |            |
|------|------------|-----------|---------------------|------------|
|      |            |           | ΔT (直交)             | T (直交) max |
| 実施例1 | 39.0 %     | 99.1 %    | 0.3 %               | 0.4 %      |
| 実施例2 | 38.0 %     | 99.1 %    | 1.9 %               | 1.9 %      |
| 実施例3 | 38.6 %     | 99.1 %    | 1.8 %               | 1.8 %      |
| 実施例4 | 39.5 %     | 99.2 %    | 1.2 %               | 1.2 %      |
| 実施例5 | 40.0 %     | 99.3 %    | 3.4 %               | 3.4 %      |
| 実施例6 | 39.9 %     | 99.2 %    | 2.8 %               | 2.9 %      |
| 実施例7 | 39.0 %     | 99.1 %    | 1.2 %               | 1.2 %      |
| 比較例1 | 38.7 %     | 99.3 %    | 20.3 %              | 20.5 %     |
| 比較例2 | 46.2 %     | 79.6 %    | 70.2 %              | 71.3 %     |

【0075】

【発明の効果】本発明の染料系偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵するほどの高い偏光性能を示し、また高い耐久性を示すとともに、可視領域、特に400～700 nmの波長領域において、2枚の偏光膜をその配向方向

が直交するように重ね合わせた状態での色もれがないので、各種の液晶表示体、なかでも高い偏光性能、耐久性および視認性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途などに好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 尾村 隆

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内